

高温におけるスピネルフェライトの熱起電力

山 崎 貴*

Thermoelectric Power of Spinel Ferrites at high Temperatures

By Takashi Yamasaki*

Synopsis: It has been reported by some authors that at high temperature the thermoelectric power of magnetite, Co-ferrite and Zn-ferrite increases in absolute value with increasing temperature. Except for Zn-ferrite this behavior is explained by the distribution of cations between tetrahedral and octahedral sites.

要旨: いくつかのフェライトで、高温における熱起電力の絶対値が増加する傾向がみられる。このような現象はスピネル構造の四面体位置と八面体位置の間の陽イオン分布を考慮することによって説明することができる。

1. 緒 言

フェライトを含む 3d 遷移金属酸化物は室温では極端に抵抗が高く、一般に絶縁体として存在する。このことは、電気伝導に關与する 3d レベルの電子数が 0 (完全に空) か 10 (完全に満されている) の TiO_2 , ZnO , Cu_2O 等では、普通の一電子近似の Band 理論の立場からみてもその絶縁体特性が期待できる。しかしながら 3d レベルが不完全に満されている他の遷移金属酸化物では、金属的な伝導が期待されることになり Band 理論では説明が困難となる。従ってこのような物質では電気伝導をはじめとする固体物性は、非常に狭い Band かあるいは局在化したレベルによって説明されるのが一般的である。

普通、半導体の電気伝導特性の研究においてはキャリア濃度と易動度を求めるためにはホール係数と電気伝導度を測定するのが一般的である。しかしながら 3d 遷移金属酸化物のように狭い Band か局在化レベルによる伝導が考えられる物質においては易動度が極端に低く、ホール電圧を検出するのが極めて困難となり、キャリア濃度についての情報が得られないことになる。従ってこのような低易動度物質では、直接的ではないがキャリア濃度についての情報が得られるゼーベック効果の測定が主に用いられる。

3d 遷移金属酸化物についてのゼーベック係数 (熱起電力) の測定データは数多く発表されているが山崎¹⁾は

Zn フェライトの熱起電力が高温 (約 900K 以上) で増加 (絶対値が) する測定データを発表している。これは局在化レベルの立場からみればキャリア濃度が減少することを意味しており、特異な現象である。同じようなデータは Fe_3O_4 で Griffiths²⁾, Co フェライトで熊代³⁾, フェライトではないが同じスピネル構造の結晶である Co_3O_4 で Koumoto⁴⁾ が発表しているがこの部分についての説明はなされていない。本研究ではこのようなフェライトの高温における熱起電力特性についていくつかのモデルを考えて検討する。

2. 熱 起 電 力

半導体の熱起電力は一般に次の式で表わされる。

n 型領域では

$$\theta_n = -\frac{k}{e} \left\{ \frac{E_c - E_F}{kT} + A \right\} \quad (1)$$

p 型領域では

$$\theta_p = \frac{k}{e} \left\{ \frac{E_F - E_v}{kT} + B \right\} \quad (2)$$

真性領域では

$$\theta = \frac{\sigma_n \theta_n + \sigma_p \theta_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (3)$$

また θ_n , θ_p を別の表式で求めると次式のようなになる。

$$\theta_n = -\frac{k}{e} \left\{ \ln \frac{N_c}{n} + A \right\} \quad (4)$$

$$\theta_p = \frac{k}{e} \left\{ \ln \frac{N_v}{p} + B \right\} \quad (5)$$

ここで、各記号の意味は次のとおりである。

* 電気工学科 専任講師
Lecturer, Electrical Engineering Division

- k : ボルツマン定数
 e : 電子の電荷
 E_c : 伝導帯底部のエネルギー
 E_v : 価電子帯上部のエネルギー
 E_F : フェルミエネルギー
 T : 絶対温度
 A, B : 散乱の種類による定数
 σ_n, σ_p : 電子, 正孔による電気伝導度
 n, p : 電子, 正孔の濃度
 N_c, N_v : 伝導帯, 価電子帯の状態密度

次にフェライトに対する熱起電力の式を Co フェライトを例にあげて求めてみる。Co フェライト ($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$) はスピネル構造を持っており, 陽イオンは四面体位置と八面体位置の2種類の位置を占めている。このときの陽イオン分布は一般に次の様に表わされる。

$x > 0$ (n 型領域) のとき

$$(\text{Fe}^{3+})_A [\text{Co}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_{1-x} \text{Fe}^{3+}]_B \text{O}_4 \quad (1)$$

$x < 0$ (p 型領域) のとき

$$(\text{Fe}^{3+})_A [\text{Co}^{2+} \text{Co}^{3+}_{|x|} \text{Fe}^{3+}_{1-|x|}]_B \text{O}_4 \quad (7)$$

ここで $()_A$ は四面体位置 (A 位置), $[]_B$ は八面体位置 (B 位置) を表わす。

今, 電気伝導は B 位置のみで起り, しかも波動関数の重なりはほとんどなくて, キャリアは局在化していると仮定すると, (4)9(5)式の N_c, N_v, n, p は各々次の様になる。

$x > 0$ のとき

$$N_c = B \text{ 位置の } \text{Fe}^{3+} \text{ の濃度 } [\text{Fe}^{3+}]_B$$

$$n = B \text{ 位置の } \text{Fe}^{2+} \text{ の濃度 } [\text{Fe}^{2+}]_B$$

$x < 0$ のとき

$$N_v = B \text{ 位置の } \text{Co}^{2+} \text{ の濃度 } [\text{Co}^{2+}]_B$$

$$p = B \text{ 位置の } \text{Co}^{3+} \text{ の濃度 } [\text{Co}^{3+}]_B$$

従って, n 型又は p 型のみの伝導を仮定すると,

$$\theta_n = -\frac{e}{k} \left\{ \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B} + A \right\} = -\frac{k}{e} \left(\ln \frac{1}{x} + A \right) \quad (8)$$

$$\theta_p = \frac{k}{e} \left\{ \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]_B}{[\text{Co}^{3+}]_B} + B \right\} = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{1}{|x|} + B \right) \quad (9)$$

となる。

3. Jonker のモデル

Jonker⁵⁾ は Co フェライトに対して Fig. 1 の様なエネルギーレベル図を提案した。図中の Fe^{2+} レベルの上と Co^{2+} レベルの下に描いてある山は本来のエネルギーレベル図中には表現できないもので, 電子, 正孔が伝導帯 (レベル) と価電子帯 (レベル) 中を移動する際の活性化エネルギー, つまり易動度の活性化エネルギーに相

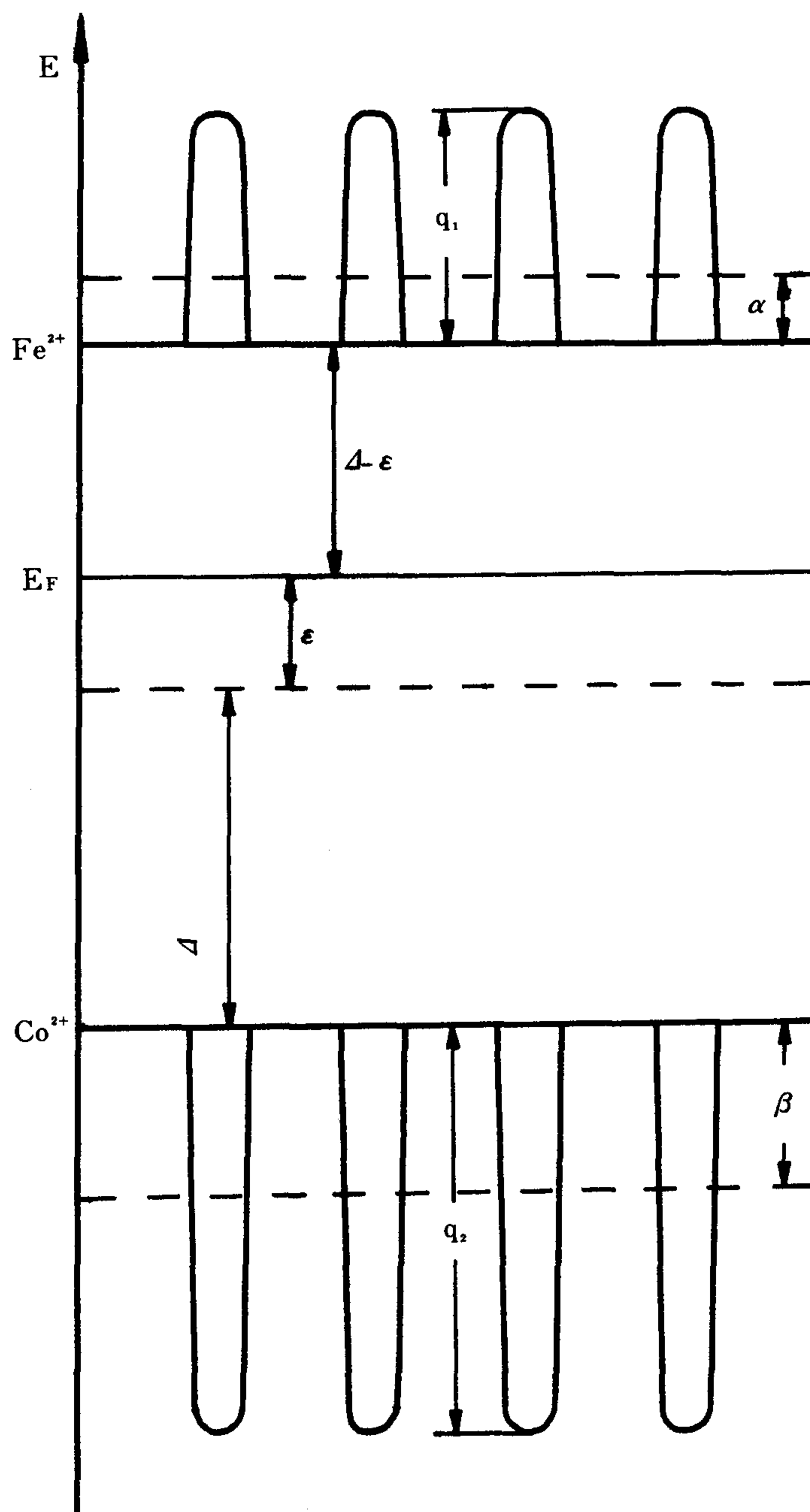


Fig. 1 Co フェライトのエネルギーレベル図 (Jonker⁵⁾)

当するものであるが便宜上同じ図中に描いてある。このモデルはいわゆるホッピングモデルであり易動度は次の式で表わされる。

$$\mu_i = \frac{ed^2\nu_i}{kT} \exp\left(-\frac{q_i}{kT}\right) \quad (10)$$

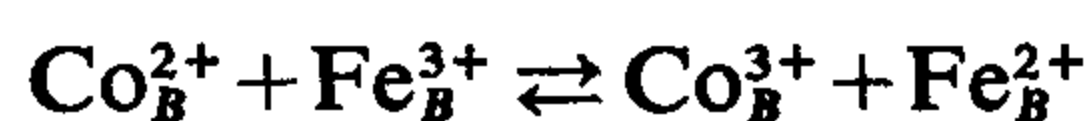
ここで, $i=n$ (キャリアが電子), p (キャリアが正孔)

d = 最近接八面体位置間距離

ν = 格子振動の振動数

q = 活性化エネルギー

Fe 過剰の Co フェライト ($x > 0$) の場合陽イオン分布は (6) 式となり, 真性励起を考えないとすれば (8) 式で表わされる。もしこのとき x が温度に無関係であるならば, θ_n は温度によらず一定の値をとることになり $|\theta_n|$ の増加を説明できない。そこで今高温において真性励起つまり,



が起り電子と正孔の濃度が温度とともに増加する場合を考慮して(3)式から熱起電力を計算してみると Fig. 2 の様になる。この計算には Jonker が求めた次の様な値を用いた。

$$\begin{aligned} 2A &= 0.55 \text{ [eV]} & \nu_1 &= 6.5 \times 10^{12} \text{ [sec}^{-1}\text{]} \\ \alpha &= 0.025 \text{ [eV]} & \nu_2 &= 1.0 \times 10^{14} \text{ [sec}^{-1}\text{]} \\ \beta &= 0.15 \text{ [eV]} & d &= 3.0 \text{ [\AA]} \\ q_1 &= 0.2 \text{ [eV]} \\ q_2 &= 0.5 \text{ [eV]} \end{aligned}$$

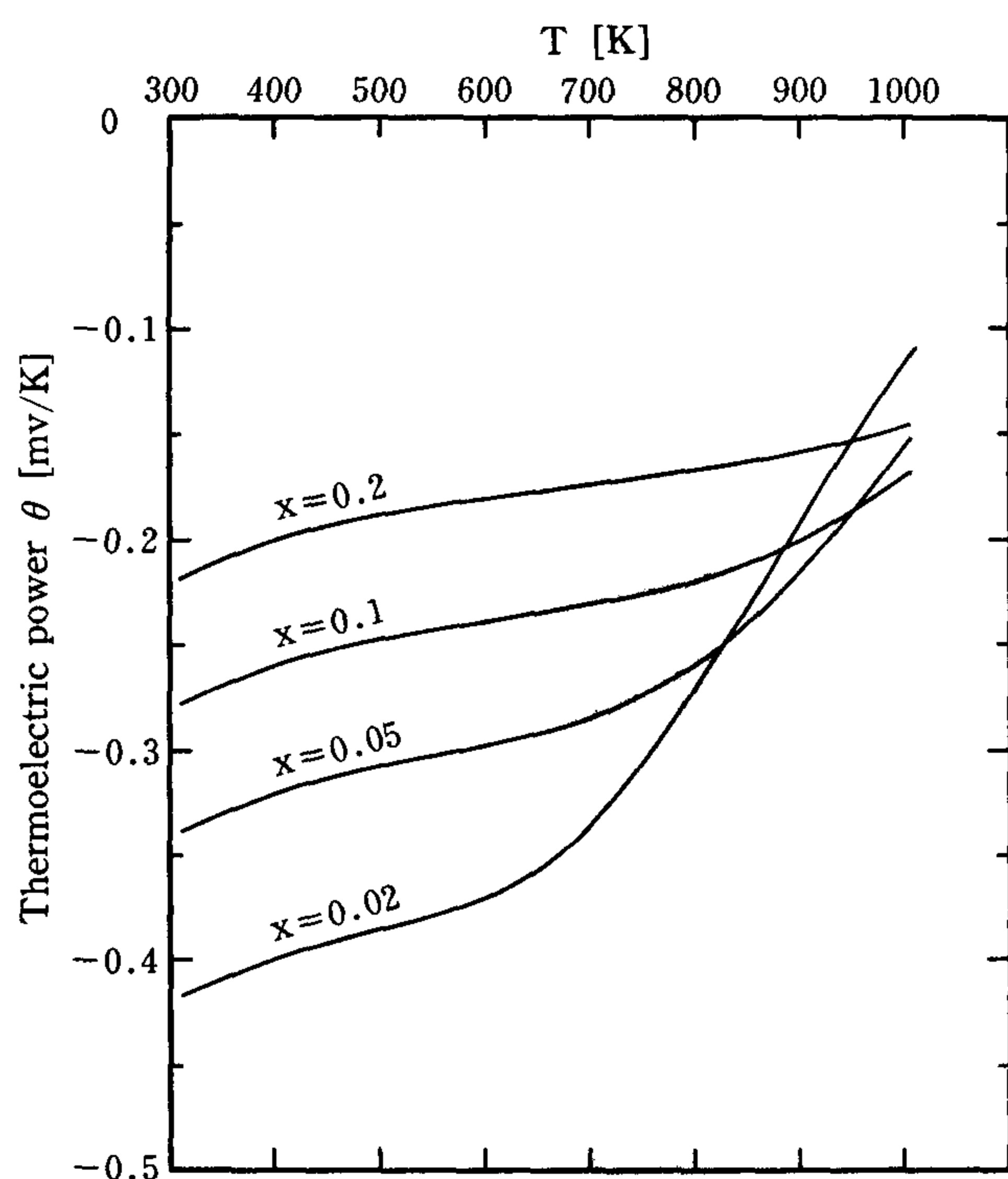


Fig. 2 Fig. 1 から計算した $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ の熱起電力

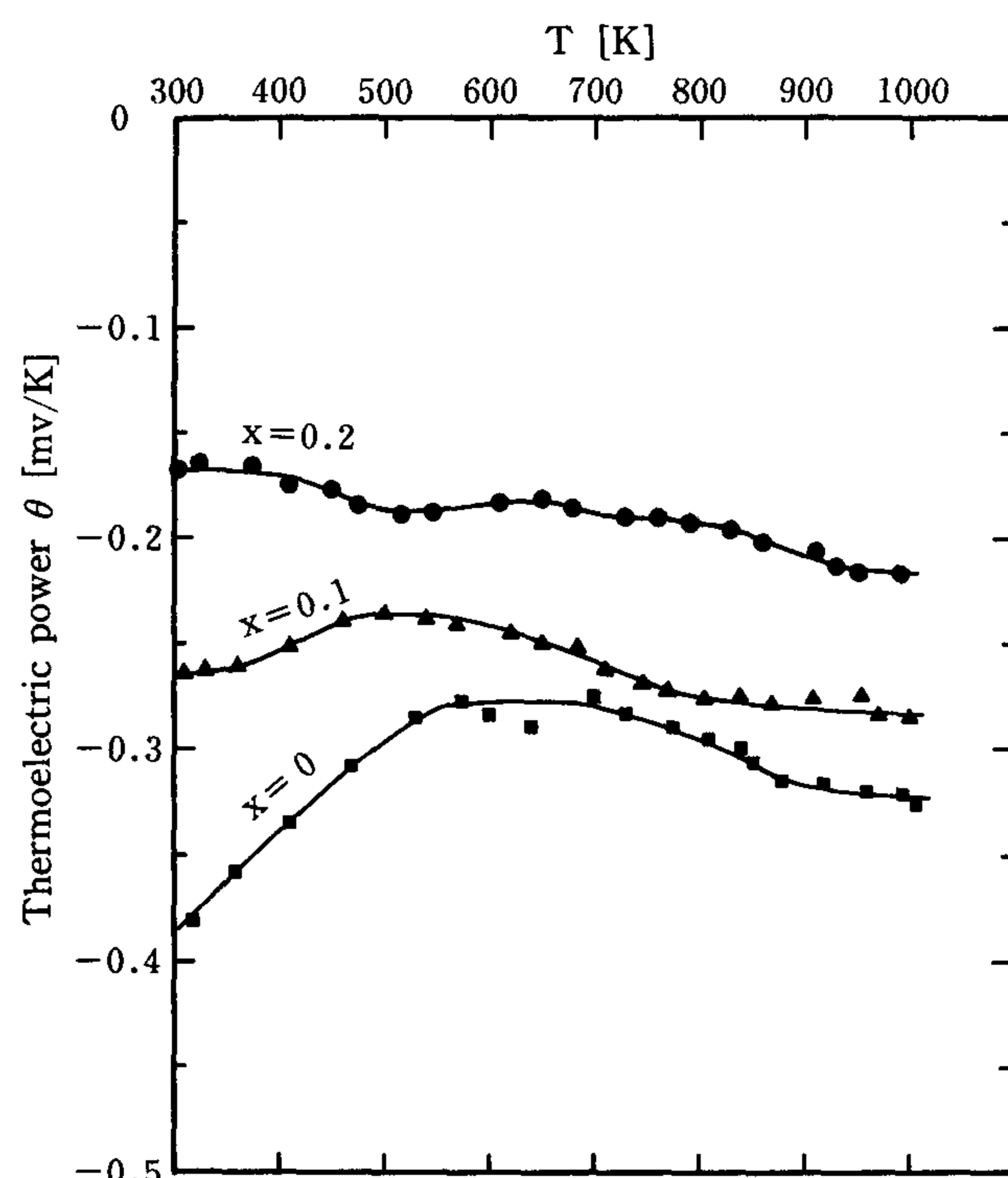


Fig. 3 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ の熱起電力 (熊代³⁾)

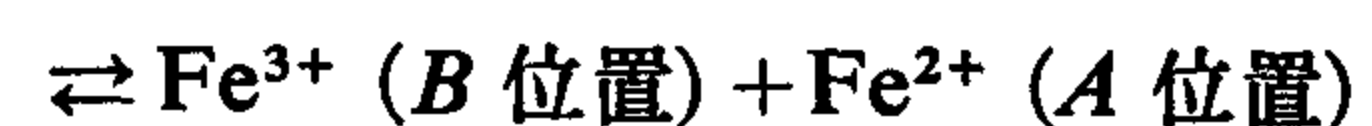
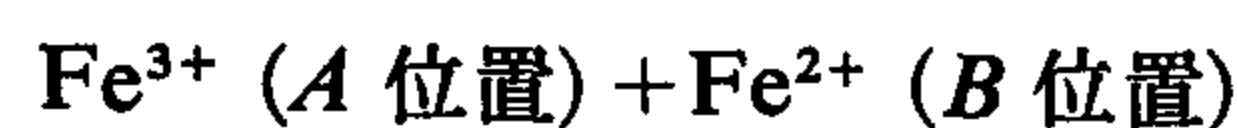
この図からわかるように、計算上高温における熱起電力の絶対値の増加は見られなくてむしろ逆に急激に減少している。この計算を他のフェライトに適用しても同様の結果が得られることは明らかである。これは真性励起によって電子濃度が増加して $|\theta_n|$ が減少する上に、同時に発生した正孔のために+側に引かれるためである。しかし実際のデータは熊代³⁾ が測定しているように (Jonker は室温付近で測定している) 高温域で熱起電力の絶対値の増加がみられる (Fig. 3)。彼のデータは $e\theta T$ として求められているために増加量を見やすくするために Fig. 3 は θ として書き直してある。このように Jonker のモデルだけでは高温における熱起電力の振舞を説明できない。

4. 高温における陽イオン分布を考慮したモデル

フェライトの四面体位置と八面体位置の陽イオンが位置交換をした場合、つまり高温においてフェライトの陽イオン分布が全くランダムに分布した状態を考えてみる。たとえばマグネタイト (Fe_3O_4) では次の様になる。



これは高温において、



を意味している。平衡状態における α を自由エネルギーが最小となる条件から求める。この系の配置エントロピー S_{conf} は次の様になる。

$$S_{conf} = k \ln \left\{ \frac{N!}{\alpha N! (1-\alpha) N!} \cdot \frac{(2N)!}{(1-\alpha) N! (1+\alpha) N!} \right\} \quad (13)$$

自由エネルギー G は、

$$G = H - T(S_{conf} + S_v) \quad (14)$$

ここで H は金属イオンの位置交換のエンタルピーであり S_v は振動のエントロピーである。 $S_v = 0$, $H = \alpha N E_\alpha$ として $\partial G / \partial \alpha = 0$ より次の様になる。

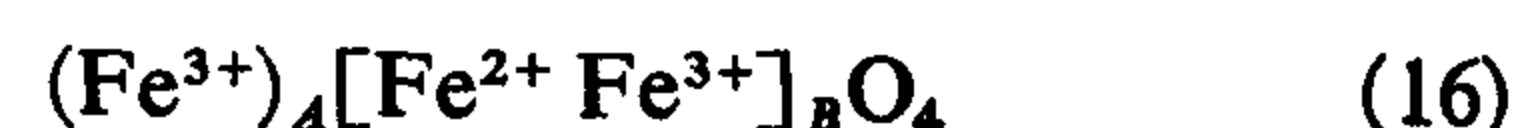
$$\frac{\alpha(1+\alpha)}{(1-\alpha)^2} = \exp \left(-\frac{E_\alpha}{kT} \right) \quad (15)$$

$T=0$ と $T=\infty$ から温度が十分低い時と高い時の α を求めると次の様になる。

$$T=0 \text{ のとき } \alpha=0$$

$$T=\infty \text{ のとき } \alpha = \frac{1}{3}$$

すなわち十分温度が低い時のイオン分布は、



十分高い時は、



となる。事実この様なイオン分布になることが Alkharov⁶⁾ によって報告されている。ここでスピン縮退度を 2 とし, $A=0$ として (4) 式から熱起電力を求めると,

低温の分布では

$$\theta_n = -\frac{k}{e} \ln 2 = -59.6 [\mu\text{V/K}]$$

高温の分布では

$$\theta_n = -\frac{k}{e} \ln 4 = -119.2 [\mu\text{V/K}]$$

となり, 約 $60 [\mu\text{V/K}]$ 大きくなる。

Fig. 4 に Griffiths²⁾ が測定した Fe_3O_4 の熱起電力データと (15) 式の E_a を $0.05 [\text{eV}]$, $0.11 [\text{eV}]$ としたときの熱起電力の計算結果を 300K からの増加分 $\Delta\theta$ として示す。Curie Point (T_c) 以下の温度では $E_a=0.11 [\text{eV}]$ であり, T_c 以上では $E_c=0.05 [\text{eV}]$ となって Curie Point で E_a が急激に低下していることがわかる。 E_a の値がこのように小さいことは B 位置の Fe^{2+} と A 位置の Fe^{3+} の位置交換は実際にイオンが核とともに動いて行なわれているのではなく, 価電子のやりとりだけで行なわれていると考えられる。従って 300K 以上の Fe_3O_4 の熱起電力特性は, 低温における逆スピネル陽イオン分布から高温のランダムな陽イオン分布に移行することを考慮することによって説明できる。

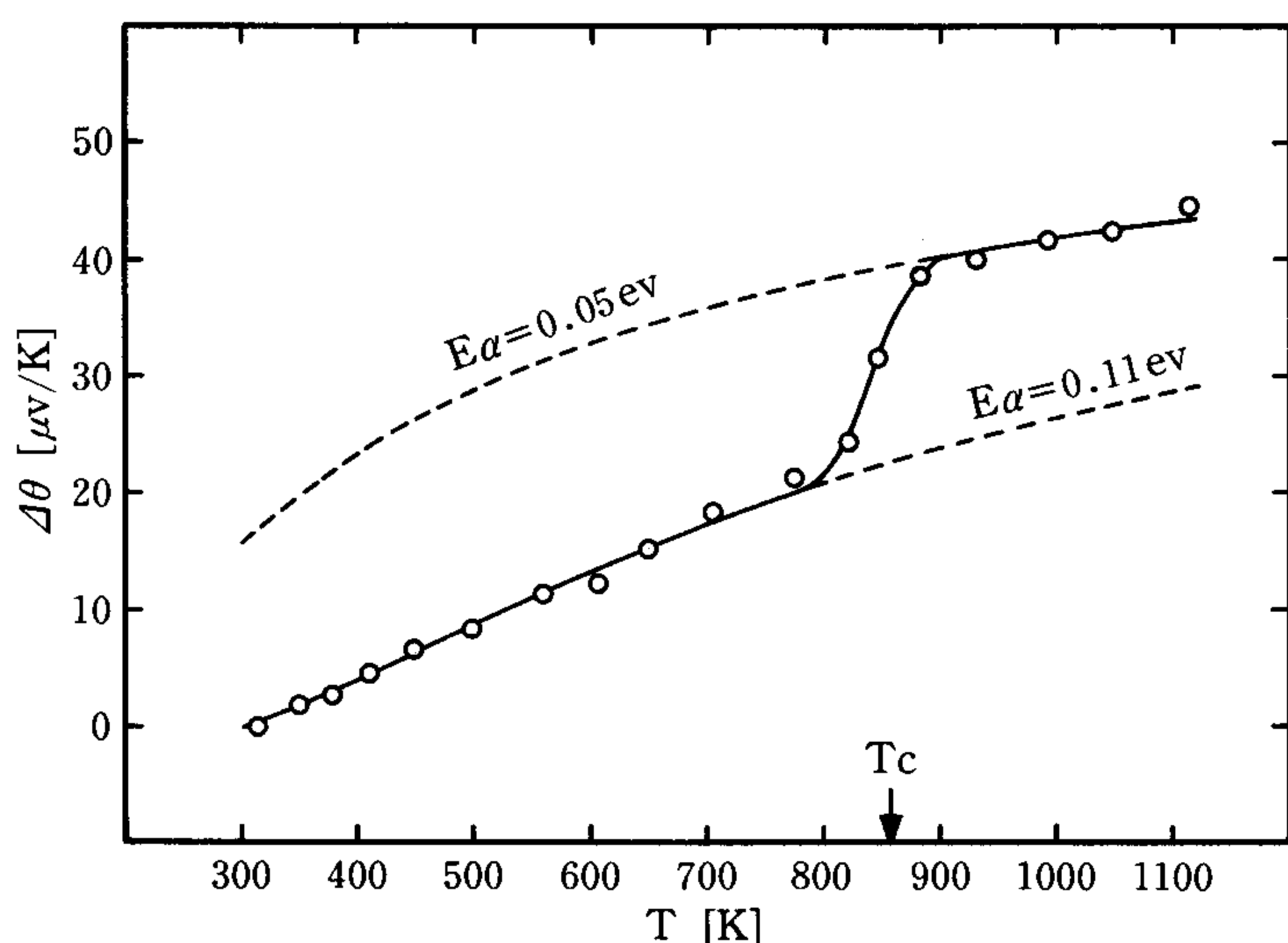


Fig. 4 Fe_3O_4 の 300K 以上における熱起電力変化
実線: Griffiths²⁾ にたる測定値
破線: $E_a=0.11, 0.05 [\text{eV}]$ のときの計算値

Co フェライト, Zn フェライトについても Fe 過剰領域で陽イオン分布を考慮して熱起電力を求めてみる。

i) Co フェライト ($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ $x>0$)

陽イオン分布



より次の 2 式が求まる。

$$\frac{\alpha(1+\alpha+\beta)}{(1-\alpha-\beta)(x-\alpha)} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (18)$$

$$\frac{\beta(1+\alpha+\beta)}{(1-\alpha-\beta)(1-x-\beta)} = \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (19)$$

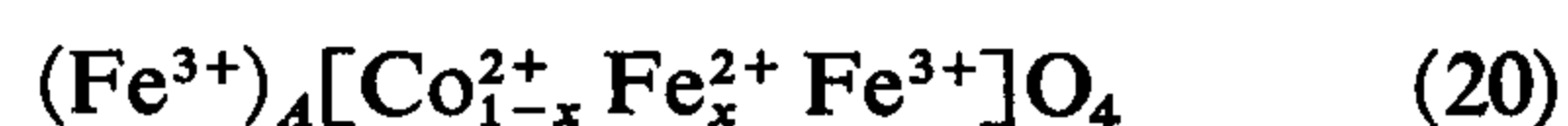
この 2 式より α, β を求めると次の様になる。

$$T=0 \text{ のとき } \alpha=0, \beta=0$$

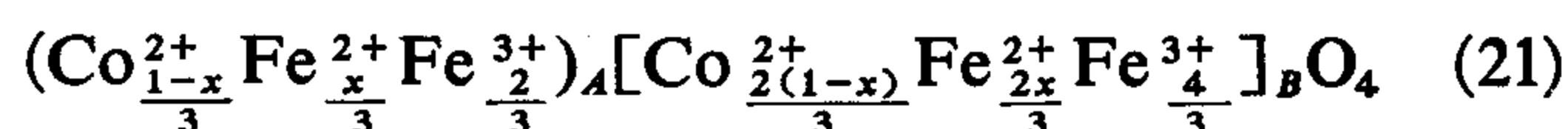
$$T=\infty \text{ のとき } \alpha=\frac{x}{3}, \beta=\frac{1-x}{3}$$

従って, 陽イオン分布は,

低温



高温



熱起電力は,

低温

$$\theta_n = -\frac{k}{e} \ln \frac{1}{x}$$

高温

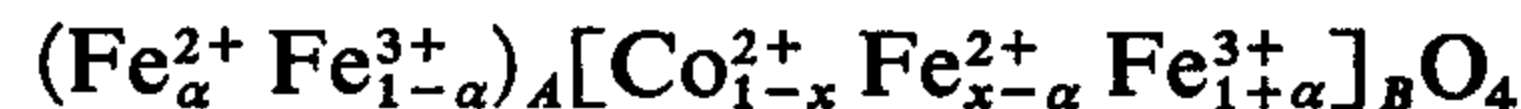
$$\theta_n = -\frac{k}{e} \ln \frac{2}{x}$$

となり熱起電力差 $\Delta\theta$ は次の様になる。

$$\theta_n = \theta_n (\text{低温}) - \theta_n (\text{高温})$$

$$= \frac{k}{e} \ln 2 \approx 59 [\mu\text{V/K}]$$

又, 陽イオン分布を

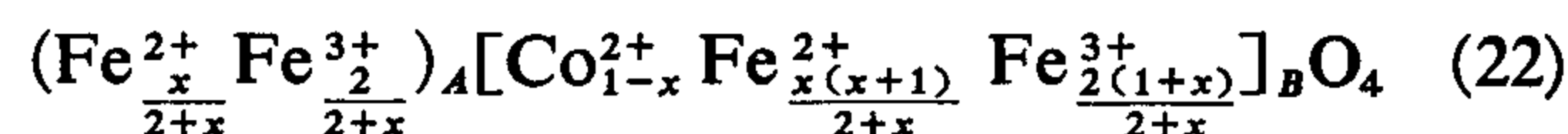


として α, β を求める。つまり Fe_3O_4 と同様に A 位置の Fe^{3+} と B 位置の Fe^{2+} だけが価電子のやりとりのみで位置交換をすると考えると

$$T=0 \text{ のとき } \alpha=0$$

$$T=\infty \text{ のとき } \alpha=\frac{x}{2+x}$$

従って, 高温のイオン分布は,



このとき,

$$\Delta\theta = \frac{k}{e} \ln 2 \approx 59 [\mu\text{V/K}]$$

となり全く同じ結果が得られる。

従っていずれにしても A 位置と B 位置の陽イオンの位置交換によって熱起電力は約 $60 [\mu\text{V/K}]$ 大きくなる。熊代の測定結果によれば $500\sim 600\text{K}$ からこの傾向が表われ 1000K までに $40\sim 50 [\mu\text{V/K}]$ 程度絶対値が増加している。 A 位置の Fe^{3+} と B 位置の Co^{2+} が核をともなって位置を交換するよりは A 位置の Fe^{3+} と B 位置の Fe^{2+} が価電子のみで交換する方がエネルギーが低いことを考えると, Co フェライトでも Fe_3O_4 と同じメカニズムで陽イオンの位置交換が行なわれ, 同程度の熱起電力の増加を見積ることができる。Fig. 4 から 1000K における熱起電力差を求めると約 $42 [\mu\text{V/K}]$ となり熊代

の結果と一致する。従って Co フェライトの熱起電力の温度依存性は高温における陽イオン分布として(22)式をとることによって説明できる。

ii) Zn フェライト ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ $x > 0$)

次に山崎¹⁾の Zn フェライトにおける温度依存性 (Fig. 5) についても陽イオン分布の立場から検討してみる。Zn フェライトの場合マグネタイト, Co フェライトと異なり Zn^{2+} イオンが四面体位置を占る傾向が極端に強いために, かなり高温になっても Zn^{2+} が八面体位置に入ることは考えにくい。そこで Fe 過剰の Zn フェライトの陽イオン分布を次の様に仮定する。

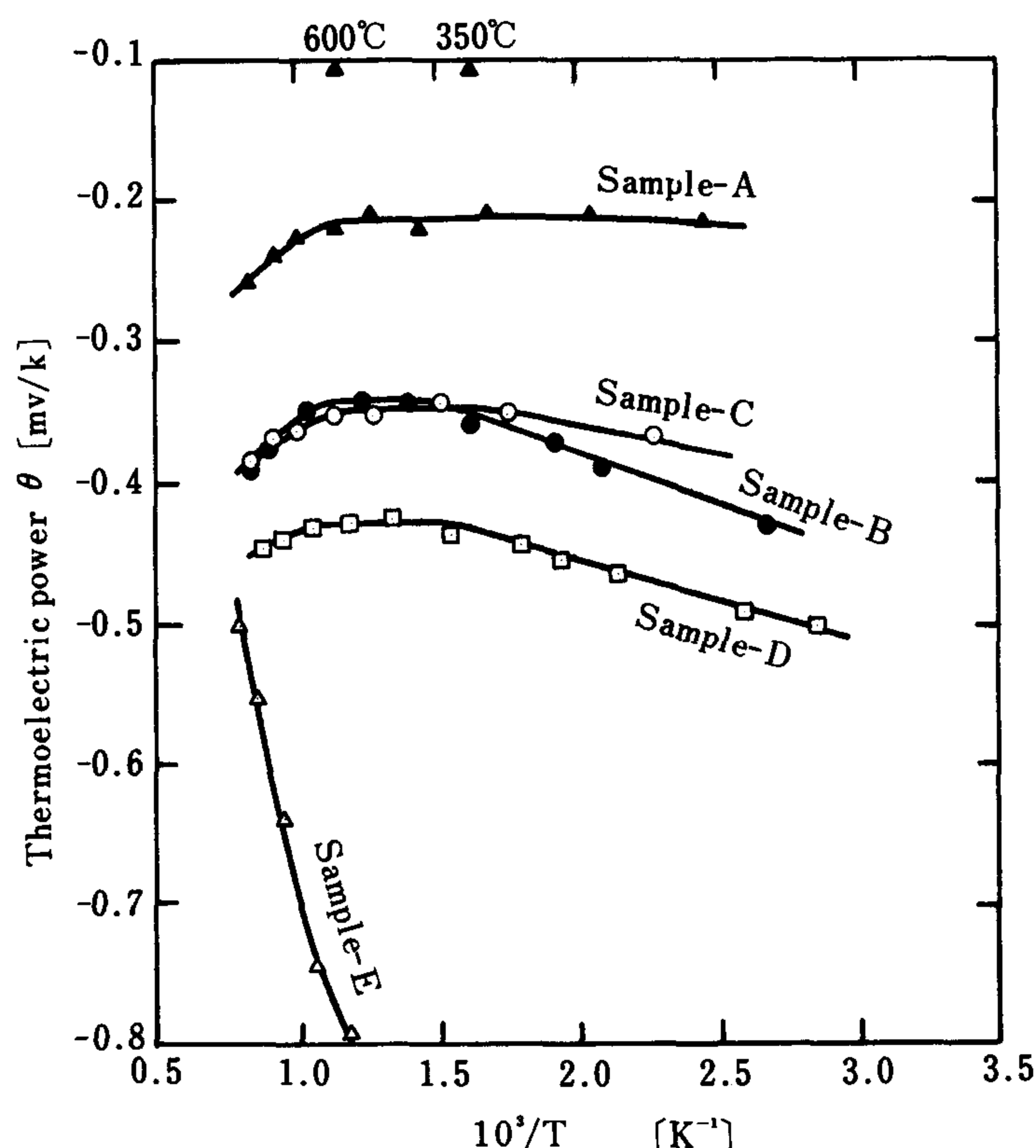


Fig. 5 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ の熱起電力 (山崎¹⁾)



α を求めると次の様になる。

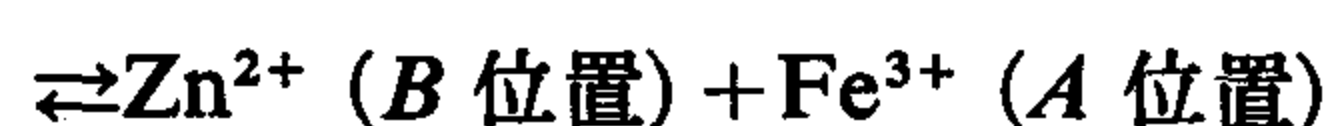
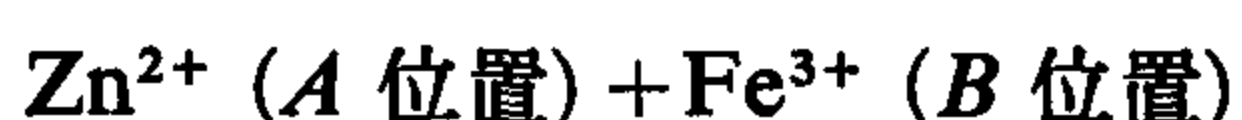
$$T=0 \text{ のとき } \alpha=0$$

$$T=\infty \text{ のとき } \alpha = \frac{x^2}{2+x}$$

このとき $\Delta\theta$ は,

$$\Delta\theta = \frac{k}{e} \ln \frac{2}{2-x}$$

となり x の値が大きい程 $\Delta\theta$ は大きくなる。しかしながら $x=0.1$ として代入してみても $\Delta\theta \approx 4.4 [\mu\text{V/K}]$ となり Fig. 5 の結果を満足しない。更に Zn^{2+} イオンの四面体位置優先性を無視して



の位置交換をも含めて考えると, 陽イオン分布,



より, α, β は次の様になる。

$$T=0 \text{ のとき } \alpha=0, \beta=0$$

$$T=\infty \text{ のとき } \alpha = \frac{x}{3}, \beta = \frac{2}{3} (1-x)$$

このときの $\Delta\theta$ は,

$$\Delta\theta = \frac{k}{e} \ln \frac{2}{2-x}$$

となり Zn^{2+} の位置交換を考えない場合と全く同じになる。従って Zn フェライトにおける高温の熱起電力の絶対値の増加は陽イオン分布では説明できないことになり, 別のモデルを考える必要がある。

5. Band 伝導を考慮したモデル

今までの熱起電力計算はホッピングモデルから行ってきたが, Zn フェライトに関しては, Jonker のモデルでも陽イオン分布を考慮したモデルでも高温領域における熱起電力の増加を説明できないことがわかった。従ってここである程度の幅を持った Band が伝導に関与している場合について考えてみる。

今(4)式よりキャリア濃度が一定であり, $N_c \propto T^{3/2}$ として変化域の 900~1300K の熱起電力の変化量を見積ると,

$$\Delta\theta = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{1300}{900} \right)^{3/2} \approx 47.4 [\mu\text{V/K}]$$

となり測定結果とはほぼ一致している。

従って 900K 以下の温度では Fe^{2+} レベルのホッピングによる伝導が優勢であり, 900K 以上では Band による伝導が優勢であると考えることができる。しかしながら現在のところこの Band に関しては, どの Band であるのか, あるいはエネルギー的にどういう位置にあるのかについては明らかではない。

6. 結 言

いくつかのスピネルフェライトにおいて, 高温で熱起電力の絶対値が増加する現象が観測されているが, 本研究において次の様なことがわかった。

マグネタイト, Co フェライトでは温度の上昇に伴って四面体位置と八面体位置の陽イオンが位置を交換して高温のランダムな分布に移行する。その結果としてキャリア濃度の減少が起り熱起電力の絶対値が増加する。更にマグネタイトでは位置交換の活性化エネルギーは Curie Point 以下では約 0.11 [eV], それ以上の温度では 0.05 [eV] という値が得られ, 四面体位置の Fe^{3+} と八面体位置の Fe^{2+} が価電子をやりとりすることによってイオンの位置交換が行なわれているものと考えられる。

また Co フェライトでも全く同様のメカニズムで位置交換が起るものと考えられる。これらの結果は局在化レベルのホッピング伝導を仮定した計算をすることによって得られた。Zn フェライトについては陽イオン分布の変化によって説明することはできないが、ホッピング伝導から Band 伝導への移行を仮定すると計算上の値の一致は得られる。

(原稿受付 昭和58年9月24日)

参 考 文 献

- 1) 山崎, 国士館大学工学部紀要, **12** (1979), 33
- 2) B. A. Griffiths et. al., Phil. Mag., **22** (1970), 163.
- 3) 熊代, 電気化学, 35 (1967), 105
- 4) Koumoto et. al., Comm. Amer. Ceram. Soc., Nov. (1981), 156.
- 5) G. H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids, **9** (1959), 165.
- 6) V. I. Arkarov et. al., Neorg. Mater., **8** (1972), 1982.